

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **02-111738**(43)Date of publication of application : **24.04.1990**

(51)Int Cl.

C07C 47/045**B01J 7/00****B01J 27/224****G01N 1/00****G01N 31/00**(21)Application number : **63-263430**(71)Applicant : **STEC KK**(22)Date of filing : **19.10.1988**(72)Inventor : **ISHIKAWA KYOICHI
MIHIRA HIROSHI****(54) GENERATION OF FORMALDEHYDE STANDARD GAS**

(57)Abstract:

PURPOSE: To readily generate the subject standard gas in a high yield without the absorption of the generated gas on a catalyst to enable to weep away any trouble caused by the absorption of the gas by employing silicon carbide heated to a prescribed temperature as the catalyst and bringing trioxan into contact with the catalyst.

CONSTITUTION: Stabilized trioxan vapor is brought into contact with a pyrolysis catalyst column comprising a ≥10mm long (inner diameter: 7mm; packed amount: 6g) silicon carbide column at a reaction temperature of ≥270°C for the pyrolysis thereof to generate a standard gas containing ≥10% of the formaldehyde in a yield of approximately 100%. The standard gas can be diluted with an inert gas such as N2 gas to give a standard gas having an arbitrary concentration.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP402111738A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02111738 A

TITLE: GENERATION OF
FORMALDEHYDE STANDARD GAS

PUBN-DATE: April 24, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIKAWA, KYOICHI

MIHIRA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

STEC KK

N/A

APPL-NO: JP63263430

APPL-DATE: October 19, 1988

INT-CL (IPC): C07C047/045, B01J007/00 ,
B01J027/224 , G01N001/00 , G01N031/00

US-CL-CURRENT: 427/255.19

DERWENT-ACC-NO: 1990-169092

DERWENT-WEEK: 199710

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of
formaldehyde standard gas - comprises
vaporisation of
trioxane and thermal decomposition of
vaporised trioxane
over silicone carbide catalyst

PATENT-ASSIGNEE: ESTEC KK[ESTEN]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0263430 (October 19,
1988) , 1988JP-0263436 (October 19,
1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	LANGUAGE	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 02111738	A	000	April 24, 1990	N/A
JP 2577976	B2	005	February 5, 1997	C07C
047/045	N/A			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR
APPL-NO	APPL-DATE
JP 02111738A	N/A
1988JP-0263436	October 19, 1988

JP 2577976B2	N/A
1988JP-0263430	October 19, 1988
JP 2577976B2	Previous Publ.
JP 2111738	N/A

INT-CL (IPC): B01J007/00, B01J027/22 ,
B01J027/224 , C07B061/00 ,
C07C045/60 , C07C047/04 , C07C047/045 ,
G01N001/00 , G01N031/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02111738A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. comprises (1) Vapourisation of trioxane (II) and (2) Contacting vapourised (II) to silicone carbide catalyst (III) preheated to a specific temp. to prepare formaldehyde standard gas (I) by thermal decomposition of (II).

USE/ADVANTAGE - (I) is used to adjust a formaldehyde analyser. Reproducibility of thermal decomposition of (II) is improved.

In an example, (II) is charged to a vaporiser (2), heated to a specific temp. by a heater (3) to vapourise (II). N₂ is fed to the vaporiser (2) through a mass controller (1) and preheater (4), (II)-contg. N₂ is fed to a catalyst bed (6). Generated formaldehyde is diluted to a specific concn. with N₂ (fed to

point (A) through controller (9) and
preheater (10) to obtain (I). The concn.
of formaldehyde in (I) is checked by GLC 11,
and (I) is oxidised to check the
concn. of formaldehyde and (II) in (I) as
CO₂.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

DERWENT-CLASS: E17 J04 S03

CPI-CODES: E10-D01C; J04-E01; N01-D; N04-A;

EPI-CODES: S03-E09; S03-E13D;

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-111738

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)4月24日

C 07 C	47/045		8018-4H
B 01 J	7/00	Z	6639-4G
	27/224	Z	6750-4C
G 01 N	1/00	D	7324-2G
	31/00	V	8506-2G
		102	
		GAB	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ホルムアルデヒド標準ガス発生方法

⑮ 特 願 昭63-263430

⑯ 出 願 昭63(1988)10月19日

特許法第30条第1項適用 1988年9月30日、社団法人日本分析化学会発行の「日本分析化学会第37年会」に発表

⑰ 発 明 者 石 川 亨 一 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社エステック内

⑱ 発 明 者 三 平 博 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社エステック内

⑲ 出 願 人 株式会社エステック 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

⑳ 代 理 人 弁理士 藤本 英夫

明 細 書

1. 発明の名称

ホルムアルデヒド標準ガス発生方法

2. 特許請求の範囲

トリオキサン蒸気を所定温度に加熱された触媒に接触させて熱分解によりホルムアルデヒドを発生するようにしたホルムアルデヒド標準ガス発生方法において、前記触媒として酸化珪素を用いることを特徴とするホルムアルデヒド標準ガス発生方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ホルムアルデヒド標準ガス発生方法に関する。

(従来の技術)

例えば大気中のホルムアルデヒドを分析するための分析計を校正する場合、濃度の確かなホルムアルデヒド標準ガス(以下、標準ガスと云う)が必要であるが、この標準ガスを得るのに、従来よりホルムアルデヒド(HCHO)の三量体であるトリ

オキサン($(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_3$)の蒸気を、リン酸を担持させた炭化珪素(SiC)からなる触媒を充填した熱分解触媒筒を通して、熱分解によってトリオキサンからホルムアルデヒドに転化させ、これによって得られたホルムアルデヒドを適宜希釈するようにしていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来の方法では次のような問題点があった。

即ち、トリオキサンの転化のために用いる触媒がリン酸を担持させた炭化珪素であるため、トリオキサン蒸気や転化後のホルムアルデヒドが前記触媒の表面に吸着され、トリオキサンからホルムアルデヒドへの転化率が50～60%に止まると共に、前記吸着の度合が変化するため、ホルムアルデヒドの発生量(発生濃度)が不安定になり易かった。

そして、上記のように吸着された物質が触媒の表面から離脱することがあり、このような離脱が生じると、例えば触媒筒の下流側に分析計を接続してこれを校正しているような場合、この校正に

特開平2-111738(2)

悪影響が及ぼされることになる。

また、リン酸は吸湿性があるため、これを炭化装置に維持させる処理が面倒で、しかも、この処理によって得られた触媒の保管に細心の注意を払う必要があるなど、触媒の製作および取り扱いが面倒であった。

本発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的とするところは、トリオキサンからホルムアルデヒドへの転化率をほぼ100%にすることができるホルムアルデヒド標準ガス発生方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的を達成するため、本発明に係るホルムアルデヒド標準ガス発生方法は、トリオキサン蒸気を接触させる触媒として炭化装置を用いるようにした点に特徴がある。

(作用)

上記方法によれば、トリオキサン蒸気や炭化後のホルムアルデヒドが炭化装置からなる触媒の表面に吸着されることがなく、従って、トリオキサ

ンからホルムアルデヒドへの転化率がほぼ100%になる。

(実施例)

以下、本発明の一実施例を、図面を参照しながら説明する。

第1図は本発明方法を実施するための標準ガス発生装置のフローシートの一例を示し、同図において、1はマスフローコントローラで、その上流側(図中の左方)に設けられたガス源(図外)から供給されるキャリアガスとしての窒素ガス(以下、N₂ガスと云う)の流量を精密に制御するものである。

2は恒温槽3内に設けられたペーパライズで、例えばステンレスよりなる筒体内に適量のトリオキサンが充填してある。そして、このペーパライズ2が適宜の温度に加熱・保溫されることにより、トリオキサンが蒸発して所定の蒸気圧のトリオキサン蒸気となり、マスフローコントローラ1からのN₂ガスによって下流側に搬送されるようにしてある。4はペーパライズ2と直列接続され

た予熱管、5は圧力ゲージである。

6は乾燥器7内に設けられた熱分解触媒管で、例えばステンレスよりなる筒体内に触媒として粒状の炭化装置(粒径100メッシュ)を所定量充填してあると共に、所定の温度に加熱・保溫されるように構成してある。そして、ペーパライズ2からのトリオキサン蒸気はこの熱分解触媒管6内の炭化装置に接触することにより、所定の条件下において熱分解され、ホルムアルデヒドに転化される。

8は熱分解触媒管6の下流側の出口に近い点Aにおいて分流するように設けられた希釈ガス供給ラインで、図外のガス源から供給される希釈ガスとしてのN₂ガスの流量を精密に制御するためのマスフローコントローラ9と予熱管10とを備えている。そして、熱分解触媒管6において生成されたホルムアルデヒドはこの希釈ガス供給ライン8からのN₂ガスにより所望の濃度に希釈されて標準ガスとなる。

11は熱分解触媒管6の下流側にサンブラー12を介して設けられるガスクロマトグラフィで、熱分

解触媒管6からの標準ガスを分析し、その濃度を測定する。

13はガスクロマトグラフィ11へのガスライン14における点Bから分岐したガスライン15に設けられた熱酸化管で、例えばステンレスよりなる筒体内に適量の酸化触媒が充填してあると共に、適宜の温度に加熱・保溫されるようにしてあり、熱分解触媒管6からの標準ガスと未転化のトリオキサンとを熱酸化して炭酸ガス(CO₂)に変換する。そして、この熱酸化管13の下流側にはCO₂濃度計16が設けてあり、熱酸化管13からのCO₂の濃度を測定する。つまり、このCO₂濃度計16によって、熱分解触媒管6から排出されるホルムアルデヒドと未転化のトリオキサンとの総量が計測されるのである。

17は上記熱酸化に供される酸素ガス(O₂)の流量を制御するためのマスフローコントローラで、図外のガス源に接続してある。また、18、19はニードルバルブである。

なお、恒温槽3と乾燥器7との間、乾燥器7と

特開平2-111738(3)

ガスクロマトグラフィ11との間、点Bと熱酸化筒13との間のそれぞれの管路にはヒータが設けられており、これらの管路を少なくとも90℃、あるいは、ホルムアルデヒドの濃度が数%を超える場合には250℃以上になるように加熱・保温するようにしてある。

第2図は上記ペーパライザ2、熱分解触媒筒6、熱酸化筒13に用いられる筒体20の一例を示し、筒中の1は筒体20の内径を示し、本実施例においては7mmである。また、Xは筒体20内に充填される充填物の長さを示し、ペーパライザ2においては充填物としてトリオキサンを10cm、熱分解触媒筒6においては炭化結晶を10cm（このときの炭化結晶の重量は約6g）、また、熱酸化筒13においては酸化用触媒としてDASII-220（日本エンゲルハルト触媒製）を23cm充填した。なお、21、22は筒体20の両端開口部に詰め部材として設けられる石英ウールである。

而して、上記構成において、ペーパライザ2において所定の気圧でトリオキサン蒸気が発生し

ている状態で、マスフローコントローラ7を介してN₂ガスを、その最大流量が200cc/minになるようにしてペーパライザ2に供給すると、トリオキサン蒸気は熱分解触媒筒6方向に搬送され、ここで、熱分解触媒筒6内の炭化結晶に接触することにより熱分解され、トリオキサンがほぼ100%の割合でホルムアルデヒドに転化する。この反応によって生成するホルムアルデヒドの濃度は、前記N₂ガスの流量やペーパライザ2の温度に依存するが、0.1〜20%の範囲の濃度で定量的に発生する。そして、このホルムアルデヒドをマスフローコントローラ9を介して供給されるN₂ガスで希釈することにより、ppbオーダー〜10%オーダーの標準ガスが得られる。

そして、熱分解触媒筒6における温度を変化させて、反応温度とトリオキサンのホルムアルデヒドへの転化率との関係を求めたところ、表1に示すような結果が得られた。

このときの他の発生条件は次の通りである。

ペーパライザ温度：45.2℃

ペーパライザへのN₂ガス流量：50cc/min

希釈用N₂ガス量：6.2/min

ゲージ圧力：0.8kg/cm²G

炭化結晶の充填長さ10cm

表 1

	ホルムアルデヒド	トリオキサン
50℃	—	100 %
100	—	100
150	2.3 %	97.7
200	60.3	39.7
250	98.7	1.3
270	100	—
300	100	—

上記表1から、熱分解時の反応温度が250℃においては、トリオキサンのホルムアルデヒドへの転化率が98.7%となり、前記温度が270℃以上においては転化率が100%になることが判る。

次に、熱分解触媒筒6（筒体20の内径は20mm）に充填する炭化結晶の充填長さ（充填量）を変化させ

て、炭化結晶の充填長さとトリオキサンのホルムアルデヒドへの転化率との関係を求めたところ、表2に示すような結果が得られた。

このときの他の発生条件は次の通りである。

ペーパライザ温度：46.2℃

ペーパライザへのN₂ガス流量：50cc/min

希釈用N₂ガス量：6.2/min

ゲージ圧力：0.8kg/cm²G

熱分解触媒筒温度：270℃

表 2

	0 cm	5 cm	10 cm	17 cm
2000ppm	22.7%	91.2%	100%	100%
1500	22.3	91.0	100	100
1000	11.5	97.0	100	100
500	19.8	95.0	100	100

上記表2から、炭化結晶の充填長さが10cm（充填量として約6g）あれば、転化率が100%になることが判る。

また、直管性によりトリオキサンの定時間での

特開平2-111738(4)

減少量を計り、発生したホルムアルデヒドの濃度より収率を求めたところ、98.1%であった。

さらに、ペーパライザ2の温度を30〜50℃において5℃ずつ変化させ、発生したホルムアルデヒドとの関係を求めたところ、温度は各温度に依存しており、蒸気圧を温度から求めたところ、クラジウス−クラペイロンの関係と一致することが確かめられた。

そして、ペーパライザ2に供給されるN₂ガスの流量を変化することによって、ホルムアルデヒドの発生濃度を、500、1000、1500、2000 ppmと段階的に変化させたときのステップ応答を調べたところ、第3図に示す通りであり、応答性にすぐれていることが判る。なお、ペーパライザ2に供給されるN₂ガスの流量を変化させたとき、前記濃度が安定するまでに5分程度必要であった。

また、ホルムアルデヒドを連続的に850 ppm発生させたときのCO₂濃度計16による測定結果は第4図に示す通りである。そして、ガスクロマトグラフの結果では、5分間おきに20回サンプリン

グを行い面積を比較したところ、変動係数は1.0%であり、これらのことから、安定性に優れていることが判る。

上記実施例では、キャリアガスおよび希釈ガスとしてN₂ガスを用いているが、他の不活性ガスをを用いてもよい。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、あらかじめ安定してトリオキサンからホルムアルデヒドに転化させることができ、特に、270℃以上の反応温度で、炭化殘炭の充減量が10mm（内径7mm、充増量6g）以上あれば、その転化率を100%にすることができ、従来方法では実現が困難であった10%以上の標準ガスを発生させることができ、この標準ガスをN₂ガスなど不活性ガスをを用いて希釈することにより、任意濃度の標準ガスを得ることができる。

そして、本発明によれば、従来方法のように触媒によるガス吸着がないから、この吸着に起因する弊害を一掃することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するための標準ガス発生装置のフローシートである。

第2図はペーパライザ、熱分解触媒管、炭酸化箱に用いられる試体の一例を示す図である。

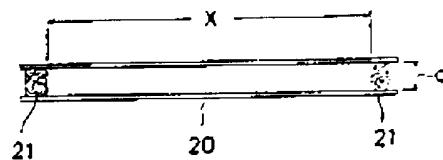
第3図はステップ応答性を示す図である。

第4図は安定性を示す図である。

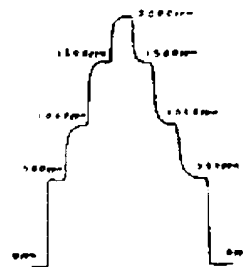
2…ペーパライザ、6…熱分解触媒管。

出 願 人 株式会社 エステック
代 理 人 弁護士 藤本英夫

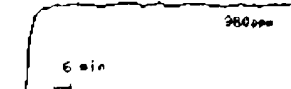
第2図



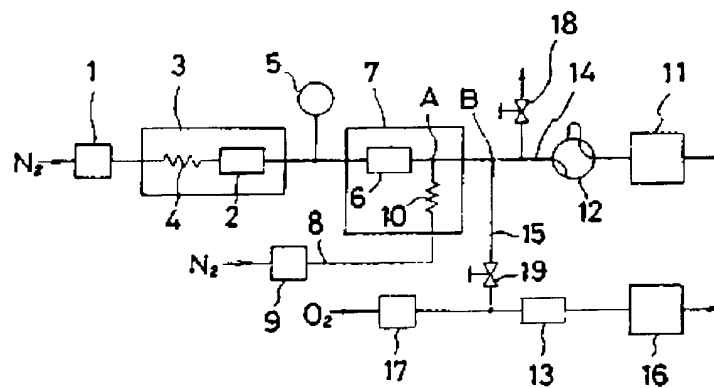
第3図



第4図



第 1 圖



2 ... ベーバライザ

6 ... 熱分解酸媒質